

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.10.99

REC'D 06 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年10月19日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第297231号

出願人
Applicant(s):

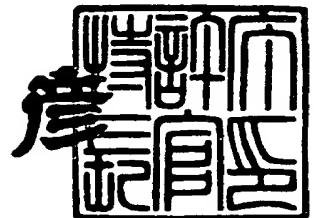
チッソ石油化学株式会社
科学技術振興事業団
寺野 稔

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3079390

【書類名】 特許願

【整理番号】 977011

【提出日】 平成10年10月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F297/08

【発明の名称】 成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形品

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舍A-35

 【氏名】 寺野 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

 【氏名】 松川 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

 【氏名】 佐竹 秀司

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市田浦町4丁目30番201号

 【氏名】 高橋 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 596032100

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号

 【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

 【代表者】 新海 幹夫

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

 【代表者】 中村 守孝

【特許出願人】

【識別番号】 595079342
【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台 1-50 大学宿舎 A-35
【氏名又は名称】 寺野 稔

【代理人】

【識別番号】 100090491
【郵便番号】 101
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町 2 丁目 5 番 12 号 サカエビル
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和
【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及び成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)～(b)の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)を含んでなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であって、

ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)中のポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント含有量が5重量%～50重量%未満であり、かつポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメント中のエチレン含有量が5～95重量%である成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

(a) ポリプロピレンセグメントとポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントとが化学的に結合している。

(b) チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)セグメントを合成する。

【請求項2】 ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)の重量平均分子量(M_w)が30,000以上である請求項1に記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

【請求項3】 ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)の分子量分布(重量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n))が3.5以上である請求項1～2のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

【請求項4】 ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)が、50重量%以下の20℃キシレン可溶分を含有する請求項1～3のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

【請求項5】 ポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*o-プロピレン)の融点(T_m)が135℃以上である請求項1～4のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を成形してなる難白化性透明ポリプロピレン成形品。

【請求項 7】 成形が射出成形である請求項 6 に記載の難白化性透明ポリプロピレン成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリプロピレン系ブロックコポリマーであって、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合しているポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）からなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及びその成形品に関するものであり、成形品は高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、低温での耐衝撃性および、耐熱性のバランスに優れたものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン樹脂は比較的安価で、優れた熱的および機械的強度を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかし、一般にプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、透明性、耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が劣っている。

【0003】

ポリプロピレンホモポリマーの透明性を向上させたものとして、プロピレンと少量の α -オレフィンとを共重合させた、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体が家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。これらの従来から採用されているプロピレン系ランダム共重合体は、透明性は優れる反面、ホモポリマーに比較して耐衝撃性の向上はなく、そのうえ耐熱性が大きく劣り使用温度の制約を受けるために、それらの利用範囲は制約をうけている。

【0004】

プロピレンホモポリマーの低温における耐衝撃性を向上させたものとして、まず最初にプロピレンホモポリマー成分を生成し、次いでエチレン-プロピレンラ

ンダム共重合体を生成させて導入したプロピレン系ブロック共重合体が自動車、家電、日用品をはじめとして各産業分野に広く採用されている。

【0005】

これらの従来から採用されているプロピレン系ブロック共重合体は、耐衝撃性に優れる反面、ホモポリマーに比較して透明性が大きく劣り、衝撃を受けた場合に著しい白化が起こる。

このプロピレン系ブロック共重合体の衝撃白化の欠点を改良する方法としては、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体にポリエチレンを添加する方法が提案されている。いずれの方法も衝撃白化性を改良するには優れた方法であるが、同時に製品の透明性が低下する。

【0006】

また、特開平5-331327号公報に見られるようにプロピレン系ブロック共重合体においてプロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度の比率のみを規定したポリマー組成物の提案や、特開平6-145268号公報に見られるようにプロピレンホモポリマー成分の極限粘度とエチレン-プロピレン共重合体成分の極限粘度の比率およびエチレン-プロピレンランダム共重合成分のエチレン含有量を規定した提案がなされている。

しかしながら、上記のポリマー組成物の射出成形品について衝撃試験白化試験や透明性の指標であるヘイズを測定した結果、従来のプロピレン系ブロック共重合体と比較して改善はみられるものの充分満足できるレベルに達していない。

【0007】

また、特開昭56-72042、特開昭57-63350号公報に見られるように少量のエチレンを含有したエチレン-プロピレン共重合体とエチレン-プロピレンブロック共重合体をブレンドしてなるポリオレフィン樹脂組成物が提案されているが、ブレンド工程を必要とするため経済的な面や最終製品における各成分の分散性不良による性能低下等の課題を有する。

【0008】

このように、従来のブロック共重合体は、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-co-プロピレン）セグメントとが化学的に結合していないために、

必ずしも目的とする特性が十分に得られるとは限らなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、さらに高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及びその成形品を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリプロピレン-エチレンブロック共重合体の透明性、難白化性、引張り伸び、耐熱性に及ぼす要因について鋭意研究した。その結果、従来技術でブロックコポリマーと称しているものはポリプロピレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とがブレンドの状態で存在しているのに対して、本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂はポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合した高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーを含有する共重合体であり、単独使用で透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性が改善されることを見だし、本発明を完成した。

【0011】

すなわち本発明の第1は、下記（a）～（b）の特徴を有するポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を含んでなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であって、

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント含有量が5重量%～50重量%未満であり、かつポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント中のエチレン含有量が5～95重量%である成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合している。

（b）チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリ

プロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントを合成する。

本発明の第2は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の重量平均分子量（*M_w*）が30,000以上である本発明の第1に記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第3は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の分子量分布（重量平均分子量（*M_w*）／数平均分子量（*M_n*））が3.5以上である本発明の第1～2のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第4は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）が、50重量%以下の20℃キシレン可溶分を含有する本発明の第1～3のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第5は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の融点（*T_m*）が135℃以上である本発明の第1～4のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

本発明の第6は、上記の第1～5のいずれかに記載の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を成形してなる難白化性透明ポリプロピレン成形品を提供する。

本発明の第7は、成形が射出成形である本発明の第6に記載の難白化性透明ポリプロピレン成形品を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明では、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）で表されるブロックコポリマー中のポリプロピレン部分（ポリプロピレン-）をポリプロピレンセグメントといい、コポリマー部分（-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン））をポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントといい、プロピレン単体重合体をポリプロピレンと、エチレン-プロピレン共重合体をポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）という。

本発明では、ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）

セグメントとが化学的に結合（共有結合）した真のブロック共重合体をポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）といい、用語に混乱を生じない範囲で、単にブロックコポリマーと略称する。また、製造されたポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）は、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を含む生成ポリマー全体（即ち成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂）をいう。

【0013】

本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、真正コポリマーであるポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）であり、下記（*a*）～（*b*）の特徴を有するポリプロピレン系ブロックコポリマーを含有する。

（*a*）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントとが化学的に結合（共有結合）している。

（*b*）チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントを合成する。

【0014】

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）中のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの含有量は、最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には剛性、引張り強度が低下する。ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメントの含有量は、5重量%～50重量%未満、好ましくは10～50重量%である。

【0015】

さらに、ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント中のエチレン含有量も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過小の場合には、耐衝撃性が低下し、一方過大の場合には透明性が低下する。ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）セグメント中のエチレン含有量は、5～95重量%、好ましくは10～90重量%、特に好ましくは20～80重量%である。

【0016】

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の重量平均分子量（ M_w ）は、最終的な成形品の剛性、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性に作用するため、 $M_w \geq 30,000$ であることが好ましく、さらに好ましくは $M_w \geq 50,000$ である。分子量の上限は特に限定はないが、実用的には、数百万程度である。

【0017】

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に制限はないが 1.5 以下、好ましくは 3.5～1.0 である。分子量分布が過大になると得られる成形体の透明性と難白化性が低下する。また、分子量分布が過小になると得られる成形体の流動性が低下する。

【0018】

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の融点（結晶融解ピーク温度） T_m は 135℃以上、好ましくは 140℃以上、特に好ましくは 150℃以上である。

T_m が高くなると機械的、熱的強度が高くなる傾向にある。

T_m が 135℃未満では成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

【0019】

ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）の 20℃キシレン抽出による可溶分も最終的な成形体の諸物性に影響を与え、特に過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ成形時の金型離型性が低下し、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。50重量%以下であることが好ましく更に好ましくは 40重量%以下である。

特に、過大の場合には、剛性、耐衝撃性、引張り強度、引張り伸びが低下するうえ、成形時の金型離型性が低下して、さらに成形品のべたつきが発生するために好ましくない。

本発明のプロピレン・エチレンブロックコポリマーはポリプロピレンセグメントとポリ（エチレン-*c*o-プロピレン）セグメントとが化学的に結合している割合が高いので、20℃キシレン可溶分が少ない。

また、20℃キシレン不溶分、即ち、抽出残分中のポリ（エチレン-*c*o-*p*

ロピレン) セグメント及びエチレン含有率があまり変わらないことが特徴である。

抽出残分中のポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントの残存率 (抽出後/抽出前) は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

また、抽出残分中の全エチレン含有率の残存率 (抽出後/抽出前) は、50重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であり、90重量%以上とすることもできる。

【0020】

上記のポリプロピレン-*b*-ポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) は、特開平9-87343号公報に例示してあるような管式連続重合装置を用いて、チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分とトリエチルアルミニウムのような有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下に、必要に応じて電子供与性化合物を添加して、初めにポリプロピレンセグメントを合成したのち、直ちにポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントが合成されるので、ポリプロピレンセグメントにポリ (エチレン-*c o*-プロピレン) セグメントが化学結合した、真のブロックコポリマーが得られる。

【0021】

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤などの各種添加剤、さらには種々の合成樹脂等を、単独で又は二種以上を混合して配合することができる。また、成形用のペレットにする方法としては、本発明の難白化性透明ポリプロピレン系樹脂および、必要に応じて添加剤の所定量を、リボンブレンダー、タンブラーミキサー、ヘンシェルミキサー (商品名)、スーパーミキサーなどで攪拌混合し、ロール、バンバリミキサー、押出機などで熔融混練ペレタイズする方法をあげることができる。

【0022】

このようにして得られた本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は

、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

【0023】

本発明の樹脂から得られた成形品は、曲げ弾性率が400～1500MPa、好ましくは500～1300MPaのものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、引張強度が10～35MPa、好ましくは15～30MPaのものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、破断伸びが100%以上、好ましくは200%以上%のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、アイソット衝撃強度が2.5以上、好ましくは3.0～30kJ/m²のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、ヘイズが80%以下、好ましくは70%以下のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、透明度が25%以上、好ましくは30%以上のものである。

本発明の樹脂から得られた成形品は、引張り白化がないものが好ましい。

本発明の樹脂から得られた成形品は、衝撃白化径が10mm以下、好ましくは0.5mm以下のものである。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた評価方法は次の方法によった。

(1) 重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n) : 試料を135℃オルトジクロロベンゼンに溶解させ、GPC装置(SSC7100センシユウ化学製)を用いて測定した。分子量分布(M_w/M_n)は、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)から常法により求めた。

(2) エチレン含有量(重量%) : エチレン含有率が既知の各種の重合タイプのコポリマー、及びポリプロピレンとポリエチレンとの種々の混合比のサンプルを使用して、赤外線吸収(IR)スペクトル法及び核磁気共鳴(NMR)スペクトル法による、重合タイプ、エチレン含有率別の多数の検量線を作成して、上記検量線の適切なものを使用して、常法の吸収帯を使用して面積吸光度、又は線吸収度によりエチレン含有率を測定した。

コポリマー部のエチレン含有率(EL: 重量%)は次式により換算する。

$$EL(\text{重量}\%) = \text{全エチレン含有率}(\text{重量}\%) \times 100 / C0\text{含有率}$$

(上式でC0含有率(重量%)はコポリマー部重合量 $\times 100 /$ (ポリプロピレン部の重合量+コポリマー部重合量)で表される。)

なお、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメント含有量(C0含有率)は試料の単位重量当たりのポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量を、アイソタクチックポリプロピレンのみの融解潜熱量(113 J/g)と比較しても得られる。ただし、全エチレン含有率によっても、ポリマーの種類によっても検量線が異なるので、上記全エチレン含有率の測定と同様に、全エチレン含有率の範囲毎、重合の種類毎により多数の検量線を用意しておき、場合によっては試料を溶剤分離して、抽出分、残分について測定し、求めることもできる。

上記ポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量の測定方法は下記による。

装置: DSC (パーキンエルマー社製DSC-7型)

昇温速度10℃/分で200℃迄昇温し、10分間保持した後、降温速度10℃/分で-100℃まで降温し、10分間保持して、熱履歴を一定にした後、10℃/分で200℃迄昇温し融解曲線を得て、温度130~175℃迄のピークをポリプロピレンセグメント部の融解潜熱量とした。

(3) 20℃キシレン抽出量(重量%) : 1リットルビーカーに試料0.1g、キシレン200mlを加え、室温で5時間攪拌後、テフロン製メンブランフィルターで濾過し、濾残を70℃、12時間減圧乾燥して秤量し、抽出量を求める。

また、抽残のコポリマー含有率及びエチレン含有率(全エチレン含有率を意味する)が測定される。

(4) ヘイズ及び透明度: ASTM D1003に準拠し、厚さ0.5mm、2

00℃溶融プレス成形シートを東洋精機（株）社製ヘイズガードプラスを用いて測定した。

（５）引張強度及び伸び：J I S K 6 7 5 8に準拠し、引っ張り速度50mm分で測定した。

（６）曲げ弾性率：J I S K 6 7 5 8に準拠し、曲げ速度1mm/分、支点間距離30mmで測定した。

（７）アイゾット衝撃強度：J I S K 6 7 5 8に準拠し、-20℃、40kg荷重で測定した。

（８）引張り白化：引張試験において200%引張り時のテストピースの白化度を目視で評価した。

評価結果 ○：白化なし、△：わずかに白化、×：著しく白化。

（９）衝撃白化：上記条件で調製した40×40×2mmの平板状の成形品をデュポン衝撃試験機（東洋精機製）を用い、下記の条件で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

撃芯先端0.635cmR

受け台3.00cmΦ

荷重500g

荷重落下高さ500cm

（１０）MFR（g）：ASTM D1238に準拠して、230℃、2.16kg荷重における10分間における樹脂の押出量。

【0025】

実施例に用いた本発明の難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、以下のものである。

（B）ポリプロピレンーｂーポリ（エチレンーｃｏープロピレン）

（a）重量平均分子量（Mw）300,000、分子量分布（Mw/Mn）6.0、ポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグメント含有量9.1重量%、エチレン含有量3.5重量%。

（b）重量平均分子量（Mw）300,000、分子量分布（Mw/Mn）6.0、ポリ（エチレンーｃｏープロピレン）セグメント含有量20.4重量%、

エチレン含有量 6.8 重量%。

(c) 重量平均分子量 (Mw) 280,000、分子量分布 (Mw/Mn) 5.9、ポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)セグメント含有量 46.3 重量%、エチレン含有量 14.4 重量%。

【0026】

比較例では、以下のものを使用してポリプロピレン系樹脂組成物を製造した。

(A) プロピレン系ポリマー

(O) ポリプロピレン

(a) 結晶性プロピレン単独重合体(チッソ石油化学(株)製)：重量平均分子量 (Mw) 280,000、MFR 6 g/10 min。

(II) プロピレン-エチレンランダム共重合体

(b) プロピレン-エチレンランダム共重合体(チッソ石油化学(株)製)：重量平均分子量 (Mw) 230,000、エチレン含有量 2.5 重量%、MFR 8 g/10 min

(c) プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体(チッソ石油化学(株)製)：エチレン含有量 3.1 重量%、ブテン含有量 2.4 重量%、MFR 7 g/10 min。

(I) 従来のプロピレン-エチレンブロック共重合体

(d) プロピレン系ブロック共重合体(チッソ石油化学(株)製)：エチレン含有量 7.5 重量%、MFR 2.5 g/10 min。

(e) プロピレン系ブロック共重合体(チッソ石油化学(株)製)：エチレン含有量 9.0 重量%、MFR 2.5 g/10 min。

(f) プロピレン系ブロック共重合体(チッソ石油化学(株)製、エチレン含有量 5.4 重量%、MFR 2.0 g/10 min)

【0027】

[実施例 1~3 及び比較例 1~6]

実施例 1~3 及び比較例 1~6 では、上記の樹脂をいずれも単独使用して以下の方法でペレット化した。

上記の樹脂のパウダー 30 g にフェノール系熱安定剤、0.03 g、ステアリ

ン酸カルシウム 0.03 g を加えて、混合機（マイクロ型 S-3 透視式混合器、筒井理化化学機械（株）製）を用いて、室温下に 10 分混合し、混合物を小型混練押出機（CSI-マックスミキシングエクストルuder；型式 194AV 東洋精機（株））用いて、シリンダーおよびダイス温度 200℃ で混練し、ペレット化した。

【0028】

上記のようにして得られたペレットを小型射出成形機（CS-ミニマックス・モルダー、型式 CS-183MMX、東洋精機（株）製）を使用して熔融温度 200℃、金型温度 18℃ で、小型テストピースを作製した。テストピースにおいては、湿度 50%、室温 23℃ の恒温室内で 72 時間状態調節した。

得られたテストピースについて前記の方法に基づき物性値を測定し、外観の評価をおこなった。その結果を表 1 に示した。

実施例と比較例では、それぞれ樹脂を単独使用したが、実施例の成形品の方が破断点伸び、透明度、引張白化、衝撃白化径等の点で優れていた。

【0029】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)	-	-	-	(a)					
(0)種類				100					
重量部				25					
Mw(X10 ⁴)				161.0					
Tm(°C)				6.0					
MFR									
(1)種類							(d)	(e)	(f)
重量部							100	100	100
Mw(X10 ⁴)							30	30	31
CO(%)							14.0	19.0	12
EL(%)							7.5	9.0	5.4
Tm(°C)							161	161	136
MFR							2.5	2.5	2.0
(II)種類					(b)	(c)			
重量部					100	100			
Mw(X10 ⁴)					23	23			
EL(%)					2.5	3.1			
BT(%)						2.4			
Tm(°C)					136	133			
MFR					8.0	7.0			
(B) 種類	(a)	(b)	(c)	-	-	-	-	-	-
重量部	100	100	100						
Mw(X10 ⁴)	30	30	28						
Mw/Mn	6.0	6.0	5.9						
CO(%)	9.1	20.4	46.3						
EL(%)	3.5	6.8	14.4						
XLsolb(%)	10	6.6	15						
Tm(°C)	159.0	159.4	160.9						
MFR	2.1	1.9	2.0						
成形品物性									
曲げ弾性率	961	695	467	1400	798	767	838	720	711
引張強度	27.5	22.9	17.8	33.7	25.3	24.8	24.6	22.0	21.0
破断伸び	430	400	410	350	360	370	340	342	380
Iz衝撃強度	3.8	7.2	15.3	2.3	2.7	2.8	9.9	13.7	11.3
ヘイズ	69.4	65.8	63.5	76.8	63.2	64.7	92.3	93.8	86.1
透明度	55.5	53.6	53.5	14.5	21.4	22.6	13.7	12.5	17.6
引張白化	○	○	○	×	△	△	×	×	×
衝撃白化径	0	0	0	0	0	0	15	15	10

CO: ポリプロピレン-b-ポリ(エチレン-co-プロピレン)中のポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメントの含有率(重量%)

EL: ポリ(エチレン-co-プロピレン)セグメント中のエチレン含有率(重量%)

Mw: 重量平均分子量 Mw/Mn: 分子量分布 XLsolb: 20℃キシレン可溶分(重量%)

Tm: 結晶融解ピーク温度(°C) MFR: 230℃、2.16kg荷重時の溶融樹脂吐出量(g/10min)

曲げ弾性率(MPa) 引張強度(MPa) 破断伸び(%) Iz衝撃強度: アイゾット衝撃強度(kJ/m²)

【0030】

【発明の効果】

本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を単独で使用して、高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバ

ランスに優れた成形品が得られた。

本発明の成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂は、射出成形、圧縮成形、真空成形、ブロー成形、押出成形、フィルム成形、シート成形、紡糸することができ、得られた成形品は、透明性、難白化性、引張り強度、引張り伸び、耐熱性のバランスに優れ、自動車内装材、家電製品、日用品、各種容器などに適した成形品となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い透明性、難白化性を示しながら、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性のバランスに優れる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂及びその成形品を提供すること。

【解決手段】 下記（a）～（b）の特徴を有するポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）を含んでなる成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂であって、

ポリプロピレンーbーポリ（エチレンーc oープロピレン）中のポリ（エチレンーc oープロピレン）セグメント含有量が5重量%～50重量%未満であり、かつポリ（エチレンーc oープロピレン）セグメント中のエチレン含有量が5～95重量%である成形用難白化性透明ポリプロピレン系樹脂を提供する。

（a）ポリプロピレンセグメントとポリ（エチレンーc oープロピレン）セグメントとが化学的に結合している。

（b）チタンおよびハロゲンあるいはチタン、マグネシウムおよびハロゲンからなる固体触媒成分と有機金属化合物からなるオレフィン重合触媒の存在下、ポリプロピレンセグメントを合成した後、ポリ（エチレンーc oープロピレン）セグメントを合成する。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 596032100
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 396020800
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 595079342
【住所又は居所】 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舍A-3
5

【氏名又は名称】 寺野 稔

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596032100]

1. 変更年月日 1996年 3月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
氏 名 チッソ石油化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [595079342]

1. 変更年月日 1996年 8月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 石川県能美郡辰口町旭台1-50 大学宿舍A-35

氏 名 寺野 稔

THIS PAGE BLANK (USPTO)